

200300880-3

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-107648

(P2004-107648A)

(43) 公開日 平成16年4月8日 (2004.4.8)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>C09D 11/00  
B41J 2/01  
B41M 5/00

F I

C09D 11/00  
B41M 5/00 E  
B41J 3/04 1O1Y

テーマコード (参考)

2C056  
2H086  
4J039

審査請求 有 請求項の数 10 O L (全 15 頁)

|              |                              |          |   |
|--------------|------------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号    | 特願2003-283111 (P2003-283111) | (71) 出願人 | 000158817<br>紀和化学工業株式会社                     |
| (22) 出願日     | 平成15年7月30日 (2003.7.30)       |          | 和歌山県和歌山市南田辺丁33番地                            |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2002-247743 (P2002-247743) | (74) 代理人 | 110000040<br>特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ           |
| (32) 優先日     | 平成14年8月27日 (2002.8.27)       | (72) 発明者 | 前川 俊次<br>和歌山県那賀郡貴志川町北196-1 紀和化学工業株式会社貴志川工場内 |
| (33) 優先権主張国  | 日本国 (JP)                     | (72) 発明者 | 田中 裕樹<br>和歌山県那賀郡貴志川町北196-1 紀和化学工業株式会社貴志川工場内 |
|              |                              | Fターム(参考) | 2C056 FD03<br>2H086 BA53 BA56 BA59 BA62     |
|              |                              | 最終頁に続く   |   |

(54) 【発明の名称】 昇華転写用インクジェット記録用インク及び染色方法

(57) 【要約】

【課題】 保存安定性、高品位な記録画像等の性能を維持しつつ、環境汚染を低減し、ノズル目詰り防止性に優れ、分散安定性が良く、長時間の連続運転時や長時間休止後でも安定した吐出が得られる再分散性の良いインクジェット記録用インク及びそれを用いた昇華転写染色方法を提供する。

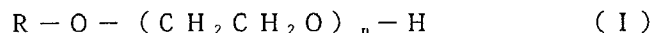
【解決手段】 水、4個以上のOH基を有する糖アルコール、昇華性染料、分散剤、及び次の化学式 (I)  $R-O-(CH_2CH_2O)_n-H$  (式中、Rは炭素数25～150のアルキル基を表し、nは2～100を表す。) で示される化合物を含有する昇華転写用インクジェット記録用インクを用いてシート状媒体にインクジェット印刷を行った後、前記シート状媒体を加熱して昇華性染料を被染色対象物に昇華転写する。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

水、4 個以上の OH 基を有する糖アルコール、昇華性染料、分散剤、及び下記化学式 (I)



(式中、R は炭素数 25 ～ 150 のアルキル基を表し、n は 2 ～ 100 を表す。) で示される化合物を含有することを特徴とする昇華転写用インクジェット記録用インク。

## 【請求項 2】

4 個以上の OH 基を有する糖アルコールが D-ソルビトール、キシリトールおよびマルチトールから選ばれる少なくとも一種である請求項 1 に記載の昇華転写用インクジェット記録用インク。

10

## 【請求項 3】

化学式 (I) で示される化合物が、R が炭素数 30 ～ 50 のアルキル基を表し、n が 10 ～ 50 で表される化合物である請求項 1 ～ 2 のいずれかに記載の昇華転写用インクジェット記録用インク。

## 【請求項 4】

化学式 (I) で示される化合物が、HLB が 10 以上の化合物である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の昇華転写用インクジェット記録用インク。

## 【請求項 5】

昇華性染料が、分散染料および油溶性染料からなる群から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の昇華転写用インクジェット記録用インク。

20

## 【請求項 6】

分散剤が、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、及び高分子系界面活性剤からなる群から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の昇華転写用インクジェット記録用インク。

## 【請求項 7】

4 個以上の OH 基を有する糖アルコールの含有量が、インク全重量に対し 0.5 ～ 50 重量% である請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の昇華転写用インクジェット記録用インク。

## 【請求項 8】

4 個以上の OH 基を有する糖アルコール、昇華性染料、分散剤、及び化学式 (I) で示される化合物の含有量が、インク全重量に対し、4 個以上の OH 基を有する糖アルコール 0.5 ～ 50 重量%、昇華性染料 0.2 ～ 12 重量%、分散剤 0.1 ～ 20 重量%、及び化学式 (I) で示される化合物 0.1 ～ 8 重量% である請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の昇華転写用インクジェット記録用インク。

30

## 【請求項 9】

実質的に水溶性有機溶剤を含まない請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の昇華転写用インクジェット記録用インク。

## 【請求項 10】

請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の昇華転写用インクジェット記録用インクを用いてシート状媒体にインクジェット印刷を行った後、前記シート状媒体を加熱して昇華性染料を被染色対象物に昇華転写することを特徴とする昇華転写染色方法。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、インクジェット記録方式における、昇華転写用インクジェット記録用インク並びにそれを用いた昇華転写染色方法に関する。より詳しくは、環境汚染を低減し、記録ヘッドのノズルの目詰まり防止性及びインクの保存安定性に優れた、ピエゾ型インクジェット方式に用いる昇華性染料を用いた昇華転写用インクジェット記録用インクおよび昇華転写染色方法に関する。

## 【背景技術】

50

## 【0002】

水性のインクジェット記録用インクは、水溶性染料の溶液、または水不溶性色材を水または水溶性有機溶剤を含む水溶液に分散させた液の形態をとるのが一般的である。また、紙等のシート状媒体にインクジェット印刷を行った後、疎水性繊維または樹脂フィルム製品等に該媒体を重ねて昇華転写する染色方法や、例えば、剥離可能なインク受容層を有する昇華拡散染色可能なフィルム製品上にインクジェット印刷を行い、そのまま加熱して下層側のフィルム製品に昇華拡散染色を行った後、インク受容層を剥離するという染色方法などの昇華転写を利用した染色に、昇華性染料を用いたインクジェット記録用インクが使用されている（下記特許文献1参照）。

## 【0003】

前記昇華性染料インクは、昇華性染料を水、水溶性有機溶剤および分散剤を含む水溶液中に分散させた形態をとるのが一般的であるが、昇華性染料を前記紙媒体上にインクジェット印刷した後、被転写体に重ね合わせ、加熱により昇華転写して染色する場合や、または剥離可能なインク受容層を有する昇華拡散染色が可能なフィルム製品のインク受容層上にインクジェット印刷を行い、そのまま加熱して昇華性染料を昇華させて下層のフィルム製品に拡散染色する場合に、加熱処理を実施中に水と共に水溶性有機溶剤が揮発する。これは、一般の印刷のみを目的としたインクジェット印刷とは異なる点であり、昇華転写を利用した染色方法では昇華性染料の昇華温度以上に温度を高くして一定時間加熱するため高沸点有機溶剤でも揮発してしまうことになる。特に、グリセリン等の高沸点有機溶剤の場合には、揮発した溶剤が大気中に放出されるとすぐに凝縮点にまで温度が低下するため煙状の蒸気を生じる結果となる。これは、見た目には非常に印象が悪い。これを避けるために煙状とならない低沸点有機溶剤を使用することが考えられるが、揮発した溶剤が大気中に放出される点に関しては同じであるから、どちらの場合にも作業環境等への環境汚染の問題が生じる。

## 【0004】

また、インクジェット記録用インクの性能に要求される項目として、（１）ノズルの目詰まり防止、吐出安定性、（２）インクの保存安定性、（３）インク吐出時の方向性、吐出量及びドットの形状が一定した高品位な記録画像、（４）インクの乾燥性、定着性（５）高印字濃度、などが挙げられる。

## 【0005】

インクジェット記録方式は、インクを細いノズルからインクの小滴として噴射するため、前記項目中（１）が特に重要である。特にオンデマンド型の方式では、連続運転中でも一時的にノズルからインクの噴射が停止されるため、長時間の連続運転時に吐出不良が生じるという問題があった。

## 【0006】

また、昇華性染料を使用した昇華転写用インクジェット記録用インクの場合、水溶性染料を使用する場合と違って、分散安定性の劣化による沈殿物（凝集物）の生成、ノズルにおける水分の蒸発等が原因となり、目詰まりを起こしやすい。特に、装置の運転が長時間休止されるような状態に置かれたとき、水分の蒸発に伴う目詰まりが発生しやすくなる。

## 【0007】

そこで、水分の蒸発を抑えるために保湿剤を加えることが行われている。これらの保湿剤としては、グリセリン、ポリエチレングリコール等のグリコール類などの高沸点有機溶剤、糖類等がある。

## 【0008】

しかしながら、前記したように昇華転写方法では昇華性染料の昇華温度まで温度を高くして一定時間加熱する必要があるため、保湿剤として高沸点有機溶剤を使用した場合でも昇華転写時の加熱温度で揮発してしまい環境を汚染するという問題がある。そこで、有機溶媒以外の保湿剤で昇華転写時の加熱時に揮発しない保湿剤であって、また前記したインクの性能に要求される項目（１）～（５）に悪影響を与えないような保湿剤を選択する必要がある。

## 【0009】

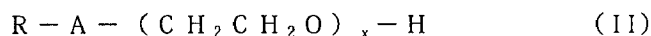
水溶性有機溶剤以外の保湿剤を使用した例としては、水溶性染料とソルビトールを含有した水性インクジェットインクがある（下記特許文献2参照）。また、顔料とソルビトールを含有する水性顔料インキも提案されている（下記特許文献3及び4参照）。また、着色剤として水溶性染料または顔料を使用してマルチトールを添加したボールペン用水性インキも提案されている（下記特許文献5参照）。また、カーボンブラックの分散液にキシリトールと水溶性有機溶剤を使用したインキも提案されている（下記特許文献6参照）。

## 【0010】

上記従来技術において、糖アルコールは保湿剤として顔料インクや水溶性染料インクに使用された例があるが、昇華性染料を分散剤で分散したインクに使用する場合に適用可能性があるのかどうかについては何ら示されていない。また、水溶性有機溶剤の含有量をできるだけ少なくして環境に配慮した昇華性染料インクに関する検討も行われていないし、その場合に生じる問題をどの様に解決するかについて提示された技術は存在しない。また、保湿剤として使用する場合には、昇華性染料に対して酸化還元等の悪影響がないと考えられるものについて検討することも必要である。

## 【0011】

また、水、着色剤、及び下記式（II）



（式中、Rは、炭素数14～23の直鎖状飽和炭化水素であり、Aは、OまたはOCOであり、xは、1～3の整数である）で示される化合物、更には必要に応じて保湿剤からなるインクジェット用インクも提案されている（下記特許文献7参照）。

## 【0012】

しかし、これらは、「着色剤として、各種染料、顔料、着色ポリマー／ワックス等に用いることができる。この中でも水溶性染料を用いることが好ましい。水溶性染料は、・・・いづれでも使用することができるが、酸性染料及び直接染料がより好ましい。」と記載されているように、また、実際に実施例で使用されているのは、酸性染料のみであることから明らかな様に、昇華性染料インクに使用することは記載されていない。また、上記式でRが炭素数23以下のポリオキシエチレン高級アルキルエーテル類を使用しても色材として昇華性染料を用いる場合には、再分散性の良いインク組成物は得られない。

【特許文献1】特開2002-79751号公報

【特許文献2】特開昭57-57762号公報

【特許文献3】特開昭60-72968号公報

【特許文献4】特開昭62-101672号公報

【特許文献5】特開平2-214785号公報

【特許文献6】特開2001-115070号公報

【特許文献7】特開2000-265098号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

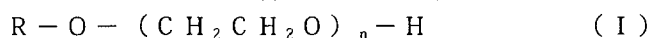
## 【0013】

本発明は、上記の様な従来の昇華性染料を用いたインクジェット記録用インクの問題点を解決し、環境汚染が少なく、本来要求される保存安定性、高品位な記録画像等の性能を維持しつつ、ノズルの目詰まり防止性に優れ、分散安定性が良く、長時間の連続運転時においても、装置の運転を長時間休止した後でも安定した吐出が得られる再分散性の良いインクジェット記録用インク並びにそれを用いた昇華転写染色方法を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

## 【0014】

すなわち、本発明の昇華転写用インクジェット記録用インクは、水、4個以上のOH基を有する糖アルコール、昇華性染料、分散剤、及び下記化学式（I）



(式中、Rは炭素数25～150のアルキル基を表し、nは2～100を表す。)で示される化合物を含有することを特徴とする。

【0015】

また、本発明の昇華転写染色方法は、上記記載の昇華転写用インクジェット記録用インクを用いてシート状媒体にインクジェット印刷を行った後、前記シート状媒体を加熱して昇華性染料を被染色対象物に昇華転写することを特徴とする。

【発明の効果】

【0016】

本発明の昇華性染料を色材成分として用いたインクジェット記録用インクは、本来要求される保存安定性、高品位な記録画像等の性能を維持しつつ、環境汚染を低減した再分散性の良いインクが得られ、ノズルの目詰まり防止性に優れ、長時間の連続運転時においても装置の運転を長時間休止した後も通常のクリーニングで安定した吐出が得られるという優れた昇華転写用インクジェット記録用インクを提供できる。

10

【0017】

また、本発明の昇華転写染色方法は、上記記載の昇華転写用インクジェット記録用インクを用いてインクジェット印刷を行った後、昇華転写するので、染色の際に使用するインクにおいて本来要求される保存安定性、高品位な記録画像等の性能を維持しつつ、環境汚染を低減した昇華転写染色方法が提供でき、用いるインクの再分散性が改良され、ノズルの目詰まり防止性に優れ、従って、常時、染色の実施が可能で、長時間の連続運転時においても装置の運転を長時間休止した後も通常のクリーニングで安定したインク吐出が得られるという優れた昇華転写染色方法が提供できる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

前記本発明の昇華転写用インクジェット記録用インク並びにそれを用いた昇華転写染色方法においては、前記4個以上のOH基を有する糖アルコールがD-ソルビトール、キシリトールおよびマルチトールから選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

【0019】

また、前記本発明の昇華転写用インクジェット記録用インク並びにそれを用いた昇華転写染色方法においては、化学式(I)で示される化合物が、Rが炭素数30～50のアルキル基を表し、nが10～50で表される化合物であることが好ましい。

30

【0020】

また、前記本発明の昇華転写用インクジェット記録用インク並びにそれを用いた昇華転写染色方法においては、化学式(I)で示される化合物が、HLBが10以上の化合物であることが好ましい。

【0021】

また、前記本発明の昇華転写用インクジェット記録用インク並びにそれを用いた昇華転写染色方法においては、昇華性染料が、分散染料および油溶性染料からなる群から選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。

【0022】

また、前記本発明の昇華転写用インクジェット記録用インク並びにそれを用いた昇華転写染色方法においては、分散剤が、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、及び高分子系界面活性剤からなる群から選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。

40

【0023】

また、前記本発明の昇華転写用インクジェット記録用インク並びにそれを用いた昇華転写染色方法においては、4個以上のOH基を有する糖アルコールの含有量が、インク全重量に対し0.5～50重量%であることが好ましい。

【0024】

また、前記本発明の昇華転写用インクジェット記録用インク並びにそれを用いた昇華転写染色方法においては、4個以上のOH基を有する糖アルコール、昇華性染料、分散剤、及び化学式(I)で示される化合物の含有量が、インク全重量に対し、4個以上のOH基

50

を有する糖アルコール 0.5～50 重量%、昇華性染料 0.2～12 重量%、分散剤 0.1～20 重量%、及び化学式 (I) で示される化合物 0.1～8 重量%であることが好ましい。

【0025】

また、前記本発明の昇華転写用インクジェット記録用インク並びにそれを用いた昇華転写染色方法においては、インクが実質的に水溶性有機溶剤を含まない（すなわち、実質上水溶性有機溶剤の含有量が 0 重量%である）ことが好ましい。

【0026】

すなわち、本発明は、昇華性染料を分散剤で分散し、前記化学式 (I) を含有するインク中に 4 個以上の OH 基を有する糖アルコールを保湿剤として含有させることにより、水溶性有機溶剤の含有量をできるだけ少なくして環境に配慮した昇華性染料インクとして実用化可能にしたものである。

【0027】

本発明に用いる前記化学式 (I) で表される化合物は、従来インクジェット記録用インクに使用されているポリオキシエチレン高級アルキルエーテル類と異なり、アルキル基の炭素数が 25 以上である。アルキル基の炭素数の上限は、通常 150 以下である。従来の例としては天然アルコール系または合成アルコール系の化合物が市販されているが、一般的にはこれらのアルキル基の炭素数は 12～18 程度である。また、特開 2000-265098 号公報にはアルキル基の炭素数が 14～23 のポリオキシエチレンアルキルエーテル系の化合物が記載されている。

【0028】

しかし、これら炭素数 25 未満のポリオキシエチレン高級アルキルエーテル類を使用しても色材として昇華性染料を用いる場合には、再分散性の良いインク組成物は得られない。従って、本発明においては前記化学式 (I) で表される化合物として、R が炭素数 25～150 のアルキル基である化合物を用いる必要がある。

【0029】

本発明に用いる糖アルコールとしては、単糖類由来の糖アルコールまたは二糖類由来の糖アルコールが好ましい。単糖類由来の糖アルコールとしては、トレイトール、エリトリトール、アラビトール、リビトール、キシリトール、リキシトール、ソルビトール、マンニトール、イジトール、グリトール、タリトール、ガラクトクトール、アリトール、アルトリトール等が挙げられる。二糖類由来の糖アルコールとしては、マルクトール、イソマルクトール、ラククトール、ツラニトール等が挙げられる。本発明においては 4 個以上の OH 基を有する糖アルコールを使用することが必要であり、4 個より少ない OH 基を有する糖アルコールとして、例えばグリセリンを使用した場合には、昇華転写時の加熱により、揮発するので好ましくない。これらの中でも、D-ソルビトール、キシリトール、マルクトールが好ましく、特に溶解性や経済性の点から D-ソルビトールが好ましい。これらは、単独でも 2 種以上混合して使用されてもかまわないが、本発明に用いる前記糖アルコールの含有量は、インクの粘度調整、保湿効果による目詰まり防止の点から、インクの全重量に対して 0.5～50 重量%が好ましい。より好ましくは 2～40 重量%で、5～25 重量%が特に好ましい。

【0030】

本発明において、水溶性有機溶剤を使用しない方（実質上、水溶性有機溶剤含有量 0 重量%）が好ましいが、本発明の趣旨を損なわない範囲において、前記糖アルコールと併用して水溶性有機溶剤が使用されてもよい。水溶性有機溶剤としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、チオジグリコール、グリセリン等の多価アルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、等のグリコールエーテル類、イソプロピルアルコール、メタノー

ル、エタノール等のアルコール類、N-メチル-2-ピロリドン、トリエタノールアミン等の塩基性溶媒などが挙げられる。

#### 【0031】

上記水溶性有機溶剤のうち、保湿性の点からはグリセリン、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール200、ポリエチレングリコール300、ポリエチレングリコール400、プロピレングリコールが好ましい。

#### 【0032】

これらは、単独でも2種以上混合して使用してもかまわない。

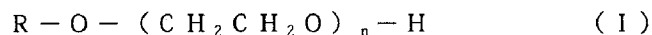
#### 【0033】

本発明において使用される下記化学式(I)で示される化合物において、Rは炭素数25から150のアルキル基を表し、Rの炭素数が25以上の化合物を用いることにより、再分散性の良いインクジェット記録用インク組成物とすることができる。連続吐出安定性及び長時間放置後の吐出性、長期保存安定性の観点からも下記化学式(I)で示される化合物を用いることが好ましい。また、水性インク組成物への溶解性の点から、Rの炭素数が150以下のものが適している。Rの炭素数は、好ましくは炭素数30~50であり、特に炭素数30~35のアルキル基が好ましい。nは2~100であり、好ましくは10~50、特に好ましくは20~50である。また、アルキル基は直鎖であっても分岐鎖であってもよいが、直鎖状アルキル基が好ましい。

#### 【0034】

HLBは、水への溶解性の点から4以上、好ましくは10以上であり、特に14~18が好ましい。

#### 【0035】



上記化学式(I)の化合物は、インクの全量に対して0.1~8重量%使用されるのが好ましく、より好ましくは0.1~6重量%で、特に0.2~4重量%が好ましい。0.1~8重量%の範囲で用いることにより、添加量が多すぎてインクの粘度が高くなりすぎる問題もなく、目的とする効果も発揮でき好ましい。

#### 【0036】

上記化学式(I)の化合物の例としては、米国ペトロライト社製の“ユニトックス420”(Rは炭素数31~32の直鎖状アルキル基、nは約3、HLB=4)、“ユニトックス450”(Rは炭素数31~32の直鎖状アルキル基、nは約10、HLB=10)、“ユニトックス480”(Rは炭素数31~32の直鎖状アルキル基、nは約40、HLB=16)、“ユニトックス520”(Rは炭素数38の直鎖状アルキル基、nは約3、HLB=4)、“ユニトックス550”(Rは炭素数38の直鎖状アルキル基、nが約12、HLB=10)、“ユニトックス720”(Rは炭素数48~49の直鎖状アルキル基、nが約4、HLB=4)、“ユニトックス750”(Rは炭素数48~49の直鎖状アルキル基、nが約16、HLB=10)などがある。

#### 【0037】

昇華性染料としては、昇華性を有する分散染料および油溶性染料が好ましく、これらは、単独で使用しても混合されて使用してもよいが、分散性や染色性の点から特に分散染料が好ましく用いられる。

#### 【0038】

昇華性染料の例としては、大気圧下、70~260℃で昇華又は蒸発する染料が好ましい。例えば、アゾ、アントラキノン、キノフタロン、スチリル、ジ又はトリフェニルメタン、オキサジン、トリアジン、キサントゲン、メチン、アゾメチン、アクリジン、ジアジン等の染料がある。これらの内、イエロー系分散染料の例としては、C. I. Disperse Yellow 51, 54, 60, 64, 65, 82, 98, 119, 160, 211などが挙げられる。レッド系分散染料の例としては、C. I. Disperse Red 4, 22, 55, 59, 60, 146, 152, 191, 302, Vat Red 41などが挙げられる。ブルー系分散染料の例としては、C. I. Disperse

Blue 14, 28, 56, 60, 72, 73, 77, 334, 359, 366などが挙げられる。その他の色成分としては、Violet 27, 28等が挙げられる。上記以外の油溶性染料としては、C. I. Solvent Orange 25, 60、Red 155、Blue 35, 36, 97, 104等が挙げられる。

#### 【0039】

これら昇華性染料の含有量は、一般的に、分散安定性を保ち、且つ必要な印字濃度が得られることから、インクの全重量に対して0.2～12重量%が好ましい。より好ましくは0.5～8重量%である。

#### 【0040】

本発明で使用する分散剤は、昇華性染料を水性媒体中に分散させ、微粒子化した昇華性染料の分散安定性を保持する機能も発揮される。用いる分散剤としては特に限定しないが、前記糖アルコール及び前記式(1)で示される化合物との組み合わせに適したものであればよく、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、高分子系界面活性剤などを単独であるいは混合して使用することができる。特に、分散染料または油溶性染料の分散にはアニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤が好ましく、特にアニオン性界面活性剤が好ましい。

#### 【0041】

アニオン性界面活性剤としては、ナフタレンスルホン酸塩のホルマリン縮合物、リグニンスルホン酸塩類、特殊芳香族スルホン酸塩のホルマリン縮合物(ブチルナフタレン等のアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウムとナフタレンスルホン酸ナトリウムとのホルマリン縮合物、クレゾールスルホン酸ナトリウムと2ナフトール-6-スルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物、クレゾールスルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物、クレオソート油スルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物等)、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩等が挙げられる。

#### 【0042】

ノニオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアセチレングリコール、ポリオキシエチレン誘導体、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックコポリマーなどが挙げられる。

#### 【0043】

また、高分子系界面活性剤としては、ポリアクリル酸部分アルキルエステル、ポリアルキレンポリアミン、ポリアクリル酸塩、スチレン-アクリル酸共重合体、ビニルナフタレン-マレイン酸共重合体等が挙げられる。

#### 【0044】

これら分散剤の含有量は、昇華性染料の分散安定性を良好に保つ目的から、インクの全重量に対して0.1～20重量%が好ましい。より好ましくは0.1～12重量%である。

#### 【0045】

本発明のインクには、その他各種添加剤を本発明の目的の達成を妨げない範囲において、必要に応じて添加することができる。例えば、表面調整剤、ヒドロトロップ剤、PH調整剤、粘度調整剤、防腐剤、防かび剤、光安定剤、キレート化剤、消泡剤等である。

#### 【0046】

上記添加剤のうち、表面調整剤としては、フッ素系界面活性剤、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、アクリル系重合体などが挙げられるが、本発明の場合、特にポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンやアクリル系重合体が好ましい。これらの表面調整剤は、インクの表面張力を調整し、インクをインク流路系材料に濡れ易くするのに有効であるが、インク全重量に対して好ましくは0.05～1重量%、より好ましくは、0.1～0.5重量%の範囲で使用される。0.05重量%未満では、効果が低下する傾向があり、1重量%を越えて使用してもそれほど効果が上がらない傾向がある。

#### 【0047】

10

20

30

40

50



本発明のインクジェット記録用インクの調整方法に特に制限はないが、好ましくは、以下に述べる方法によって調整される。即ち、まず、

(1) 昇華性染料、前記糖アルコール、前記化学式(I)の化合物、分散剤、水、並びに、必要に応じて水溶性有機溶媒や前記添加剤を混合して攪拌し、予備分散液を調整し、次いで、

(2) 該予備分散液をサンドミル等の湿式媒体ミルで昇華性染料を微粒子化し、分散させ、染料分散液を得る。

(3) 該染料分散液に、水、必要に応じて水溶性有機溶媒や前記添加剤を加え濃度調整した後、濾紙等でろ過してから使用する。

【0048】

10

上記方法において、糖アルコールは、微粒子化時に添加しても濃度調整時に添加してもよく、分割して添加してもよいが、作業性の点から予め作成した水溶液または市販の水溶液を用いるのが好ましい。

【0049】

また、前記化学式(I)の化合物は、微粒子化時に添加しても濃度調整時に添加してもよく、分割して添加してもよいが、作業性の点から、あらかじめ作成した10～15重量%程度の水溶液を使用するのが好ましい。

【0050】

上記方法で得られた昇華性染料の平均粒子径は0.5 $\mu$ m以下が好ましく、より好ましくは0.05～0.2 $\mu$ mである。

20

【0051】

以上、昇華性染料、4個以上のOH基を有する糖アルコール、分散剤、その他の成分について具体例を例示して説明したが、本発明はこれらの具体例に例示されたもののみに限定されるものではない。

【0052】

上述したような本発明の昇華転写用インクジェット記録用インクを用いて昇華転写染色を行う方法としては、前記昇華転写用インクジェット記録用インクを用いてシート状媒体にインクジェット印刷を行った後、前記シート状媒体を加熱して昇華性染料を被染色対象物に昇華転写する方法が採用される。

【0053】

30

被染色対象物としては、昇華転写染色が可能なものであれば、特にその形状や材質は限定されないが、一般的には疎水性繊維布帛または樹脂フィルム、紙、等のシート状物が用いられるが、シート状でなく、球状、立方体状物など、立体的な形状の物に適用することも可能である。

【0054】

本発明の昇華転写用インクジェット記録用インクを用いて昇華転写染色を行う1つの方法としては、紙等のシート状媒体にインクジェット印刷を行った後、疎水性繊維または樹脂フィルム製品等の被染色対象物に該媒体を重ねて昇華転写する染色方法がある。また、前述したような剥離可能なインク受容層を有する昇華拡散染色可能なフィルム製品上にインクジェット印刷を行い、そのまま加熱して下層側のフィルム製品に昇華拡散染色を行った後、インク受容層を剥離するという染色方法も本発明に含まれる。

40

【0055】

上記前者の方法に使用されるシート状媒体としては、普通紙等の非コーティングの被記録シート状媒体はもとより、少なくとも親水性ポリマー及び／又は無機多孔質体を含有したコーティング層を有するシート状支持体からなる被記録シート状媒体等が挙げられる。

【0056】

上記後者の方法に使用されるシート状媒体とは、剥離可能なインク受容層に相当し、被染色対象物は、下層側のフィルム製品に相当する。

【0057】

この場合のインク受容層としては、例えば、インクを迅速に吸収受容し得る水溶性樹脂

50

を主体にした層であり、水溶性樹脂成分としては水溶性または親水性の天然または合成ポリマーである。例えばポリビニルアルコール系樹脂；ポリウレタン系樹脂；ポリビニルアセタール系樹脂；ポリビニルメチルエーテル；ビニルメチルエーテル無水マレイン酸共重合体；ポリビニルピロリドン；ビニルピロリドンスチレン共重合体；ビニルピロリドン酢酸ビニル共重合体；アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルなどの単量体およびその他の単量体から合成される水溶性アクリル樹脂；ポリアクリルアミドなどのビニル系樹脂；ポリエチレンオキサイド；ポリグルタミン酸などの合成樹脂；カルボキシメチルセルロース；メチルセルロースなどのセルロース誘導体などの半合成樹脂；キチン；キトサン；デンプン；ゼラチンなどの天然樹脂などから適宜選択された1種または2種以上を使用することができる。またポリアクリル酸、ポリスチレンスルホン酸などのアルカリ金属塩などのポリアニオンの高分子電解質、あるいはポリエチレンイミン、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、ポリビニルアルキルアンモニウムハライド、ポリビニルベンジルアルキルアンモニウムハライドなどのポリカチオンの高分子電解質、あるいは両性高分子電解質も使用できる。また、インクの吸収性の点から、シリカ、クレー、タルク、珪藻土、ゼオライト、炭酸カルシウム、アルミナ、酸化亜鉛、酸化チタン等の多孔質顔料を添加してもよい。

10

#### 【0058】

また、被染色対象物に相当する下層側のフィルム製品としては、ポリエステルフィルム、ポリウレタンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリフェニレンサルファイドフィルム、ポリアミドフィルム、ポリアミドイミドフィルム等、並びに、これらのフィルムの表面に昇華性染料に非親和性の樹脂、例えば、フッ素系樹脂等を積層したフィルム等、昇華転写時の熱で溶融したり、著しく収縮したりせず、昇華染色可能な素材のフィルムが用いられる。

20

#### 【0059】

昇華転写する際の加熱温度は、用いた昇華性染料の種類等によっても異なるので一概に規定しがたいが、通常、150～200℃程度で、加熱時間は2～10分間程度である。

#### 【0060】

以下に、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。尚、下記実施例において“部”は特に断らない限り“重量部”を、また“％”は特に断らない限り“重量％”を示す。

30

#### 【実施例1】

#### 【0061】

レッド分散染料原体(C. I. Disperse Red 60)20部、分散剤としてアニオン性界面活性剤の特殊芳香族スルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物(花王(株)製“デモールSNB”)12部、“ユニットックス480”(米国ペトロライト社製化学式(I)の化合物でRが炭素数31～32の直鎖状アルキル基、nが約40、HLBが16に相当する)5部、水123部からなる混合物に直径0.4mmのジルコンビーズ330部を使用して、サンドミルにて35時間微粒子化して分散液を得た。

#### 【0062】

この分散液に、“ユニットックス480”を5部、“ソルビトールS”(日研化学(株)製、D-ソルビトール70%水溶液)85部、表面調整剤としてポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン(ビックケミー・ジャパン(株)製“BYK-348”)2.0部、さらに水を加え染料濃度を5%に調整したインクを作成した。染料の平均粒径は0.10μmであった。

40

#### 【実施例2】

#### 【0063】

レッド分散染料原体に代えて、イエロー分散染料原体(C. I. Disperse Yellow 54)20部を使用する以外は実施例1と同様に微粒子化を行い、この分散液に、前記化学式(I)の化合物として“ユニットックス480”を25部、“ソルビトールS”215部、表面調整剤として“BYK-348”を2.5部、さらに水を加え染料

50

濃度を2%に調整したインクを作成した。染料の平均粒径は0.12  $\mu\text{m}$ であった。

【実施例3】

【0064】

ブルー分散染料原体 (C. I. Disperse Blue 72) 20部、分散剤としてアニオン性界面活性剤の $\beta$ -ナフタレンスルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物 (花王 (株) 製 “デモール N”) 12部、前記化学式 (I) の化合物として “ユニットックス480” を5部、水123部からなる混合物に直径0.4 mmのジルコンビーズ330部を使用して、実施例1と同様に微粒子化を行い、この分散液に、“ユニットックス480” を15部、“ソルビトールS” 130部、表面調整剤としてアクリル系重合体 (ビックケミー・ジャパン (株) 製 “BYK-381”) を2.4部、さらに水を加え染料濃度を3.3%に調整したインクを作成した。染料の平均粒径は0.08  $\mu\text{m}$ であった。

10

【実施例4】

【0065】

実施例1と同様に微粒子化して得られた分散液40部に、前記化学式 (I) の化合物として “ユニットックス480” を10部、“ソルビトールS” 85部、表面調整剤として “BYK-348” を0.4部、さらに水を加え染料濃度を1.25%に調整したインクを作成した。

【実施例5】

【0066】

実施例1の “ソルビトールS” の代わりにキシリトールを60部使用した以外は実施例1と同様にインクを作成した。

20

【実施例6】

【0067】

実施例1の “ソルビトールS” の代わりにマルチトールを60部使用した以外は実施例1と同様にインクを作成した。

【実施例7】

【0068】

レッド分散染料原体 (C. I. Disperse Red 60) 20部、分散剤としてアニオン性界面活性剤の特殊芳香族スルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物 (花王 (株) 製 “デモール SNB”) 12部、“ユニットックス480” 3部、水125部からなる混合物に直径0.4 mmのジルコンビーズ330部を使用して、サンドミルにて35時間微粒子化して分散液を得た。

30

【0069】

この分散液に、“ソルビトールS” 85部、表面調整剤として “BYK-348”) 2.0部、さらに水を加え染料濃度を5%に調整したインクを作成した。染料の平均粒径は0.10  $\mu\text{m}$ であった。

【実施例8】

【0070】

レッド分散染料原体に代えて、イエロー分散染料原体 (C. I. Disperse Yellow 54) 20部、“ユニットックス480” を4部、水を124部使用する以外は実施例5と同様に微粒子化を行い、この分散液に、“ソルビトールS” 215部、表面調整剤として “BYK-348” を2.5部、さらに水を加え染料濃度を2%に調整したインクを作成した。染料の平均粒径は0.12  $\mu\text{m}$ であった。

40

【実施例9】

【0071】

実施例7と同様に微粒子化して得られた分散液40部に、前記化学式 (I) の化合物として “ユニットックス480” を3.3部、“ソルビトールS” 85部、表面調整剤として “BYK-348” を0.4部、さらに水を加え染料濃度を1.25%に調整したインクを作成した。

【比較例1】

50

## 【0072】

実施例1の“ソルビトールS”の代わりにグリセリンを60部使用した以外は実施例1と同様にインクを作成した。

## 【比較例2】

## 【0073】

実施例1の“ソルビトールS”の代わりにジエチレングリコールを60部使用した以外は実施例1と同様にインクを作成した。

## 【比較例3】

## 【0074】

実施例1の“ユニットックス480”の代わりにアニオン性界面活性剤の特殊芳香族スルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物（花王（株）製“デモールSNB”）を同量使用した以外は実施例1と同様にインクを作成した。

## 【比較例4】

## 【0075】

実施例1の“デモールSNB”の代わりに“ユニットックス480”を同量使用した以外は実施例1と同様にインクを作成した。染料の粒子径は、 $1\mu\text{m}$ 以上であった。得られたインクは、放置しておくとき徐々に染料の凝集が起これ、沈殿物が生成した。したがって、分散剤を使用しない場合は、インクの保存安定性が劣るためインクジェット記録用インクとして使用できなかった。

## 【0076】

上記実施例1～9および比較例1～3のインク組成について、水以外の成分の割合を表1に示した。

## 【0077】

また、上記実施例1～9および比較例1～3で作成したインクについて以下の試験を行った。試験結果を表2に示す。

## 【0078】

## （1）再分散性試験

インク組成物0.5gを時計皿（ $\phi 90\text{mm}$ ）表面に薄く塗り広げた状態にしてから温度 $30^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度20%に調整した恒温恒湿槽に入れ放置する。3時間後、時計皿を乾燥機から取り出し、インクが乾燥状態になった周辺部分の外側から少量の水で静かに洗い流した時の状態を観察する。

評価基準：（○）凝集することなく速やかに再分散する。（△）一部小さな薄膜状の凝集物が認められるが、ガラス表面には付着しない。（×）かなり凝集物が認められ、ガラス表面に付着したまま残る。

## 【0079】

## （2）連続吐出安定性試験

市販の大判インクジェット用プロッターとして（株）ミマキエンジニアリング製“JV2-130”（ピエゾ方式）を使用して、印字解像度 $720 \times 720\text{dpi}$ 、単色・塗りつぶし印刷、印字幅 $1200\text{mm}$ の条件で、ドット抜け等の印字不良が認められるまで連続印字を行った。

## 【0080】

評価基準：（○）5時間以上目詰まりなし。（△）30分～1時間で目詰まりを生じた。（×）30分以内に目詰まりを生じた。

## 【0081】

## （3）長時間放置後の吐出性

上記印字条件にて30分連続運転後、そのまま48時間放置し、通常のクリーニングの後、同条件にて正常に印字ができるか再度印字テストを行った。

評価基準：（○）上記インクジェット用プロッター所定のヘッドクリーニング1回で正常に印刷できた。（△）数回クリーニングが必要。（×）さらにクリーニングしても回復しない。

## 【0082】

## (4) 昇華転写染色試験

実施例1～9および比較例1～3で作成した昇華転写用インクジェット記録用インクを用いて、剥離可能なインク受容層を有する昇華転写染色が可能なフィルム製品（50 $\mu$ mの厚みの支持体ポリエステルフィルム上に、ポリウレタン樹脂系の染料定着層を30 $\mu$ mの厚みにコーティングして乾燥後、フルオロオレフィン系共重合体樹脂層を20 $\mu$ mの厚みにコーティングして架橋させ、更にフィルム背面に粘着剤層および離型紙を貼合せたのち、フィルム表面にインク受容層として架橋タイプのウレタン系インクジェット用コーティング剤“パテラコールIJ-50”（商標、大日本インキ化学工業社製）を20 $\mu$ mの厚みに積層し作成した。）のインク受容層上に、前記大判インクジェット用プロッター（10  
 ピエゾ方式、（株）ミマキエンジニアリング製“JV2-130”）により画像の印刷を行い、あらかじめ約170℃に設定した熱風乾燥機（ヤマト科学社製、“Fine Oven DF62”）中で約7分間加熱処理を実施した。加熱処理実施中、乾燥機の換気口から噴出してくる加熱蒸気の状態を観察した。その後、インク受容層を剥離すると、フィルム製品中に画像が昇華拡散染色されたフィルム製品が得られた。

## 【0083】

評価基準：（○）煙状の蒸気の発生は認められない。（△）少し、煙状の蒸気の発生が認められる。（×）かなり、煙状の蒸気の発生が認められる。

## 【0084】

## 【表1】

実施例及び比較例のインク組成（wt%）

|             | 実施例  |      |      |      |      |      |      |      |      | 比較例  |      |      |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|             | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 1    | 2    | 3    |
| Y-54        | —    | 2.0  | —    | —    | —    | —    | —    | 2.0  | —    | —    | —    | —    |
| R-60        | 5.0  | —    | —    | 1.25 | 5.0  | 5.0  | 5.0  | —    | 1.25 | 5.0  | 5.0  | 5.0  |
| B-72        | —    | —    | 3.3  | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    |
| “デモールSNB”   | 3.0  | 1.2  | —    | 0.75 | 3.0  | 3.0  | 3.0  | 1.2  | 0.75 | 3.0  | 3.0  | 5.5  |
| “デモールN”     | —    | —    | 2.0  | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    |
| “ユニトックス480” | 2.5  | 3.0  | 3.5  | 2.8  | 2.5  | 2.5  | 0.75 | 0.4  | 1.0  | 2.5  | 2.5  | —    |
| “ソルビトールS”   | 15   | 15   | 15   | 15   | —    | —    | 15   | 15   | 15   | —    | —    | 15   |
| キシリトール      | —    | —    | —    | —    | 15   | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    |
| マルチトール      | —    | —    | —    | —    | —    | 15   | —    | —    | —    | —    | —    | —    |
| グリセリン       | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | 15   | —    | —    |
| ジエチレンG      | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | 15   | —    |
| “BYK-348”   | 0.50 | 0.25 | —    | 0.10 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.25 | 0.10 | 0.50 | 0.50 | 0.50 |
| “BYK-381”   | —    | —    | 0.40 | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    |

ここで、「Y-54」はイエロー分散染料原体（C.I. Disperse Yellow 54）、

「R-60」はレッド分散染料原体（C.I. Disperse Red 60）、「B-72」は

ブルー分散染料原体（C.I. Disperse Blue 72）、「ジエチレンG」はジエチレン

グリコールを表す。なお、「ソルビトールS」の割合は固形分換算の値である。

## 【0085】

【表 2】

|                | 実施例 |   |   |   |   |   |   |   |   | 比較例 |   |   |
|----------------|-----|---|---|---|---|---|---|---|---|-----|---|---|
|                | 1   | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 1   | 2 | 3 |
| 再分散性           | ○   | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○   | ○ | × |
| 連続吐出<br>安定性    | ○   | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○   | ○ | △ |
| 長時間放置<br>後の吐出性 | ○   | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○   | ○ | × |
| 昇華転写<br>時の状況   | ○   | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ×   | × | ○ |

10

20

これらの試験結果から明らかなように、本発明の実施例 1～9 は、加熱処理実施中に煙状の蒸気の発生は認められず、再分散性が良好で、連続吐出安定性及び長時間放置後の吐出性にも優れていた。D-ソルビールをグリセリンまたはジエチレングリコールに置き換えた比較例 1 及び 2 は、かなり煙状の蒸気の発生が認められた。式 (I) の化合物を使用しないで、アニオン性分散剤に置き換えた比較例 3 は、煙状の蒸気の発生は認められなかったが、再分散性が悪く、連続吐出安定性及び長時間放置後の吐出性も悪かった。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0086】

本発明の昇華性染料を色材成分として用いたインクジェット記録用インクは、本来要求される保存安定性、高品位な記録画像等の性能を維持しつつ、環境汚染を低減した再分散性の良いインクが得られ、ノズルの目詰まり防止性に優れ、長時間の連続運転時においても装置の運転を長時間休止した後でも通常のクリーニングで安定した吐出が得られるという効果を有する。従って、昇華性染料を色材成分として用いたインクジェット記録用インクに好適である。

30

## 【0087】

また、本発明の昇華転写染色方法は、上記記載の昇華転写用インクジェット記録用インクを用いてインクジェット印刷を行った後、昇華転写するので、染色の際に使用するインクにおいて本来要求される保存安定性、高品位な記録画像等の性能を維持しつつ、環境汚染を低減した昇華転写染色方法が提供でき、用いるインクの再分散性が改良され、ノズルの目詰まり防止性に優れ、従って、常時、染色の実施が可能で、長時間の連続運転時においても装置の運転を長時間休止した後でも通常のクリーニングで安定したインク吐出が得られるという優れた昇華転写染色方法が提供できる。従って、本発明の昇華転写染色方法は、昇華転写用インクジェット記録用インクを用いたインクジェット印刷に好適である。

40

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J039 AE07 BC07 BC12 BE01 BE02 BE07 BE12 BE22 CA03 EA41  
EA42 EA44 EA45 EA46 GA05 GA24